

**CATALYST FOR POLYMERIZING OLEFINS**

Patent Number: JP63308003  
Publication date: 1988-12-15  
Inventor(s): TERANO MINORU; others: 02  
Applicant(s): TOHO TITANIUM CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP63308003  
Application Number: JP19860236168 19861006  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08F10/00; C08F4/64  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:**To obtain a catalyst capable of providing a highly stereo-regular polymer having a well-ordered shape, acting in high activity in polymerizing an olefin, comprising a solid catalytic component prepared by a specific method, a piperidine derivative and an organoaluminum compound.

**CONSTITUTION:**A catalyst consisting of (A) a solid catalytic component obtained by preparing a uniform solution from a substance obtained by grinding magnesium chloride and silicon oxide,  $\leq 2$ pts.wt. based on 1pt.wt. of the substance of a tetraalkoxytitanium, an aliphatic hydrocarbon (e.g. pentane or hexane) liquid at  $-30$ - $50$  deg.C and an aliphatic alcohol (e.g. ethanol) liquid at  $-30$ - $50$  deg.C, dripping  $\text{TiCl}_4$  at  $\leq 0$  deg.C to the solution without causing sediment, heating the prepared solution while stirring, adding a phthalic diester to the solution at  $\geq 80$  deg.C while stirring, separating the prepared solid product and bringing  $\text{TiCl}_4$  into contact with the solid product (B) a di- or tetra-substituted piperidine derivative shown by the formula ( $\text{R}<1>$ - $\text{R}<4>$  are H or alkyl) and (C) an organoaluminum compound.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-308003

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 F 10/00  
4/64

識別記号

MFG  
1 0 1

庁内整理番号

8319-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 オレフィン類重合用触媒

⑯ 特 願 昭61-236168

⑰ 出 願 昭61(1986)10月6日

⑱ 発 明 者 寺 野 稔 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎511-3-103  
 ⑲ 発 明 者 曾 我 弘 和 神奈川県足柄上郡中井町遠藤430  
 ⑳ 発 明 者 井 上 益 男 神奈川県茅ヶ崎市ひばりが丘1-28  
 ㉑ 出 願 人 東邦チタニウム株式会社 東京都港区港南2丁目13番31号  
 社

## 明 細 書

分：

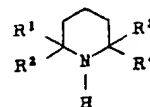
## 1. 発明の名称

オレフィン類重合用触媒

## 2. 特許請求の範囲

- 1) (I) 塩化マグネシウムと酸化ケイ素とを粉砕して得られる物質(a)、該物質(a)1重量部に対して2重量部以下の量のテトラアルコキシチタン(b)、-30℃ないし50℃において液体である脂肪族炭化水素(c)および-30℃ないし50℃において液体である脂肪族アルコール(d)を用いて均質な溶液を調製し、しかる後にその溶液を、0℃以下に保持された四塩化チタン(e)に、沈殿を生ぜしめることなく滴下し、次いで得られた溶液を撈拌下に昇温して、固体物質を析出せしめ、さらに撈拌下に、80℃以上でフタル酸のジエステル(f)を添加することによつて得られる固体生成物を分離し、これに四塩化チタンを接触させることによつて得られる固体触媒成

## (II) 一般式



(式中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> は水素であるかまたは置換基を有していてもよいアルキル基であつて、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>の少なくとも一方はアルキル基であり、また、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>の少なくとも一方はアルキル基である。)で表わされる二置換または四置換のピペリジン誘導体

および

## (III) 有機アルミニウム化合物

よりなることを特徴とするオレフィン類重合用触媒。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、オレフィン類の重合に供した際に、高活性に作用し、しかも形状の整つた高立体規

則性重合体を得ることのできる高性能触媒に係るものである。更に詳しく言えば、本発明は、後に詳述する如き、特殊な固体触媒成分(I)と特定のビベリジン誘導体(II)と有機アルミニウム化合物(III)とからなるオレフィン類重合用触媒を提供するものである。

#### 〔従来技術〕

近時、プロピレンをはじめとするオレフィン類重合用触媒における固体触媒成分として従来周知の三塩化チタン触媒成分に代り、新しい型の触媒成分として活性成分であるチタンを塩化マグネシウムに電子供与体と共に担持したものが数多く開発され提案されている。

これらの中で最も初期に開発されたものとしては電子供与体としての有機モノカルボン酸エステルと四塩化チタンとの錯体を塩化マグネシウムと共粉砕したものがあり、あるいは電子供与体としての有機モノカルボン酸エステルと塩化マグネシウムとの共粉砕生成物を四塩化チタンで処理したものがあ

しかし、これらは工業的規模で用いるためには満足すべき特性を有するものとは言えず種々の特性を改善するものとして例えば塩化マグネシウムの代りにジエトキシマグネシウムを用いるもの、電子供与体として特殊な化合物を用いるものあるいはまた前記各物質の組合せ方法や接触手段等に改変を行つたものも種々提案されている。

例えば特開昭54-94590号公報では、マグネシウムジハロゲン化物を出発原料として触媒成分を調製し、有機アルミニウム化合物、有機カルボン酸エステルおよびM-O-R基を有する化合物などを組合せてオレフィン類の重合に用いる方法が開示されており、また特開昭57-63310号公報においては電子供与体としての各種エステル類と活性形の塩化マグネシウムとチタン化合物とを組合せて触媒成分を調製し、さらにSi-O結合またはSi-N結合を有する化合物と有機アルミニウム化合物を用いてプロピレンの重合を行なう方法が開示されている。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

従来技術において、担体物質としてその主流を占めている塩化マグネシウムに含有される塩素は、チタンハロゲン化物中のハロゲン元素と同様に、生成重合体に対し、悪影響を及ぼすという欠点を有している。

また、前記塩化マグネシウムを担体とする触媒成分を有機アルミニウム化合物と組合せて用いてオレフィン類の重合、特にプロピレン、1-ブテン等の立体規則性重合を工業的に行なう場合、重合反応を行なう際に電子供与体として有機モノカルボン酸エステルを用いることが必須とされている。しかしこの場合有機モノカルボン酸エステルを極めて多量に用いることが必要であり、その結果、生成重合体に、特有のエステル臭を付与するという問題点が存在した。

さらに、前記塩化マグネシウムを担体とする触媒成分を用いた触媒など、いわゆる高活性担持型触媒においては、重合初期の活性は高いものの経時的失活が大きくプロセス操作上問題と

なると共に、ブロック共重合等の重合時間をより長くする場合、実質上それを使用することは不可能であつた。

この点を改良するものとして前記特開昭54-94590号のものが提案されているが、同公報の記載からも明らかなようにこの場合、触媒調製時ならびに重合時にも有機カルボン酸エステルを用いることが必要とされている。一般に、触媒中に含まれる有機カルボン酸エステルは、チタンハロゲン化物による処理あるいは有機溶媒による洗浄などにより、生成重合体の臭いの問題を無視し得る程度の量となつている。しかし、重合時に用いる有機カルボン酸エステルは前述のように触媒中に含まれる量に比して極めて多量であり、なおかつ液体あるいは気体のモノマー中で重合を行なつた場合、その殆んど全てが生成重合体中に含まれてしまうのが現状であり、従つて、生成重合体の臭いの問題は重合時に有機カルボン酸エステルを用いる限り解決し得ないものといえる。また同公報に開示

されている方法は、その実施例からも判るように、非常に煩雑な操作を必要とすると共に得られた触媒は性能的にも活性の持続性においても実用上充分なものとはいえないのが実状である。  
〔発明の開示〕

本発明者らは、上記の如き従来技術における種々の問題点を解決するため、鋭意研究を行なつたところ、本発明により高度の立体規則性を有する重合体が得られる高性能触媒を提供することに成功した。

すなわち、本発明は下記(I)の固体触媒成分および下記(II)のビペリジン誘導体および(III)有機アルミニウム化合物よりなることを特徴とするオレフィン類重合用触媒を提供するものである。

- (I) 塩化マグネシウムと酸化ケイ素とを粉碎して得られる物質(a)、該物質(a) 1重量部に対して2重量部以下の量のテトラアルコキシチタン(b)、 $-30^{\circ}\text{C}$ ないし $50^{\circ}\text{C}$ において液体である脂肪族炭化水素(c)および $-30^{\circ}\text{C}$ ないし $50^{\circ}\text{C}$ において液体である脂肪族アルコール

き、さらに詳細に説明する。

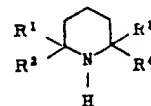
まず、前記(I)の固体触媒成分について説明する。前記(a)の塩化マグネシウムと酸化ケイ素とを粉碎して得られる物質(以下単に(a)物質という)を得るには、市販の塩化マグネシウムと、酸化ケイ素とを不活性雰囲気下でボールミル、振動ミルなどを用いて通常5分間以上、好ましくは10分間以上 $50^{\circ}\text{C}$ 以下の雰囲気温度で粉碎する。

上記(a)物質の製造に用いられる酸化ケイ素は市販品の中から適当なものを選択して用いることができる。なお、塩化マグネシウムと酸化ケイ素の使用量比は得られる触媒成分の性能に悪影響を及ぼすことのない限り任意であり特に限定するものではないが、通常塩化マグネシウム1gに対して酸化ケイ素は0.1~2gの範囲で用いられる。

前記(b)のテトラアルコキシチタン(以下単に(b)物質という)としては、そのアルコキシ基として、炭素原子数1~10のアルコキシ基のもの

(d)を用いて均質な溶液を調製し、しかる後にその溶液を $0^{\circ}\text{C}$ 以下に保持された四塩化チタン(e)に、沈殿を生ぜしめることなく滴下し、次いで得られた溶液を攪拌下に昇温して固体物質を析出せしめ、さらに攪拌下に、 $80^{\circ}\text{C}$ 以上でフタル酸のジエステル(f)を添加することによつて得られる固体生成物を分離し、これに四塩化チタンを接触させることによつて得られる固体触媒成分；

#### (II) 一般式



(式中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は水素であるかまたは置換基を有していてもよいアルキル基であつて、 $R^1$ と $R^2$ の少なくとも一方はアルキル基であり、また、 $R^3$ と $R^4$ の少なくとも一方はアルキル基である。)で表わされる二置換または四置換のビペリジン誘導体

以下に本発明のオレフィン類重合用触媒につ

のが用いられ、特に炭素原子数3又は4のものが好ましく用いられる。

このテトラアルコキシチタンは1種を単独で、又は2種以上を混合物として用いることができる。(b)物質の使用量は(a)物質1重量部に対して2重量部以下の量であり、例えば、通常、(a)物質1gに対し、(b)物質を0.01~1gの範囲で用いる。

前記(c)の脂肪族炭化水素(以下単に(c)物質という)および前記(d)の脂肪族アルコール(以下単に(d)物質という)は、いずれも $-30^{\circ}\text{C}$ ~ $50^{\circ}\text{C}$ において液体のものである。

(c)物質の好ましい例としては炭素原子数5~12の脂肪族炭化水素例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンおよびドデカンなどがあげられ、(d)物質の好ましい例としては炭素原子数2~10の脂肪族アルコール、例えばエタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノールなどがあげられる。

前記(c)物質および前記(d)物質は、均質な溶液を調製し得る範囲で適宜な量で用いられる。

かくして、(a)物質、(b)物質、(c)物質、および(d)物質により、均質な溶液が調製され、得られた溶液を0℃以下に保持された四塩化チタン(e)に沈殿を生ぜしめることなく滴下する。この際、四塩化チタン(e)は、(a)物質1gに対して1ml以上好ましくは5ml以上の割合で用いられる。滴下終了後、攪拌下に昇温して固体物質を析出せしめ、さらに攪拌下に80℃以上で前記(f)のフタル酸のジエステルを添加する。

この際、良好な粒子形状のものを得るためには、上記の昇温は0.5℃/分以下の速度で行なうのが好ましい。

前記(f)のフタル酸のジエステル(以下単に(f)物質という)としてはジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソプロピルフタレート、ジプロピルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジアミルフタレート、ジイソアミルフタレート、エチルブチルフタレ

ート、エチルイソブチルフタレートおよびエチルプロピルフタレート等を例としてあげることができる。

上記の(f)物質は、(a)物質1gに対し0.1ml以上好ましくは、0.2ml以上の割合で用いられる。(f)物質の添加後、さらに80℃以上の温度で10分間以上好ましくは30分間以上保持する。

次いで得られる固体生成物を分離する。

この固体生成物の分離は、通常、固体状物質を液体から分離するのに用いられる手段、例えばデカンテーションあるいは濾過などの手段により行なう。

次にこの固体生成物に四塩化チタンを接触させることにより固体触媒成分(I)が得られる。

この際の接触温度は、通常は0℃以上130℃以下である。接触時間は10分間以上、好ましくは30分間以上である。また、用いられる四塩化チタンの量は上記の固体生成物1gに対して1ml以上、好ましくは5ml以上の量である。

得られた固体触媒成分(I)は必要に応じてn-ヘ

ブタン等の有機溶媒を用いて洗浄してもよく、また、繰り返し四塩化チタンと接触させてもよい。この四塩化チタンとの接触処理においては、四塩化チタンは、好ましくは、トルエン等の芳香族炭化水素により希釈して用いられる。

いずれにせよ、固体触媒成分(I)については必要に応じて、上記の四塩化チタンによる接触処理あるいはn-ヘブタン等の有機溶媒による洗浄処理を随意に繰り返して行なうことができる。

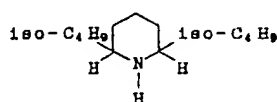
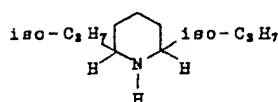
これらの触媒は、いずれも本発明の実施における一熟練に包含される。

本発明における上記(I)の固体触媒成分の調製に関する一連の操作は酸素および水分等の不存在下に行なわれることが好ましい。

以上の如くして調製された前記(I)の固体触媒成分は、前記(II)のビベリジン誘導体および前記(III)の有機アルミニウム化合物と組合わされ、本発明に係るオレフィン類重合用触媒を構成するが、前記(II)の二置換または四置換のビベリジン誘導体の具体的な例としては、

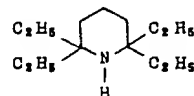
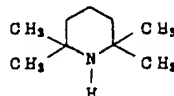
2,6-ジイソプロピルビベリジン、

2,6-ジブチルビベリジン、



2,2,4,4-テトラメチルビベリジン、

2,2,4,4-テトラエチルビベリジン、



などをあげることができるが、中でも2,2,4,4-テトラメチルビベリジンが好ましいものである。

前記(III)の有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライドおよびこれ等の混合物をあげることができるが、中でも、トリアルキルアルミニウムが好ましく、さらに、トリエチルアルミニウムおよ

びトリイソブチルアルミニウムが特に好ましい。

前記(Ⅲ)の有機アルミニウム化合物は、固体触媒成分中のチタン $\mu$ 原子当り1～1000モルで用いられ、該ビベリジン誘導体は有機アルミニウム化合物に対するモル比において1以下、好ましくは0.005～1.0の範囲で用いられる。

本発明に係る重合用触媒を用いての重合反応は有機溶媒の存在下でもあるいは不存在下でも行なうことができ、また、使用するオレフィン単量体は気体および液体のいずれの状態でも用いることができる。重合温度は200℃以下好ましくは100℃以下であり、重合圧力は100 kg/cm<sup>2</sup>・0以下好ましくは50 kg/cm<sup>2</sup>・0以下である。

本発明に係るオレフィン類重合用触媒を用いて単独重合または共重合されるオレフィン類はエチレン、プロピレン、1-ブテン等である。

#### 〔発明の効果〕

本発明に係るオレフィン類重合用触媒は、これを用いて、オレフィン類の重合を行なつた場

知の触媒に比較し、極めて小さいため、共重合等重合時間をより長くする場合にも有用であり、最近注目されているバルク重合および気相重合にも幅広く用いることができる。

しかも、本発明に係る触媒によれば、粒径の整つた高度の立体規則性を有する重合体が得られる。

さらに付言すると、工業的なオレフィン重合体の製造においては重合時に水素を共存させることがM I制御などの点から一般的とされているが、従来の触媒は水素共存下では活性および立体規則性が大幅に低下するという欠点を有していた。しかし、本発明に係る触媒を用いて水素共存下にオレフィンの重合を行なつた場合、生成重合体のM Iが極めて高い場合においても、活性および立体規則性は低下しない。かかる効果は、当業者にとつて強く望まれていたものであつた。

#### 〔実施例、比較例〕

以下に、本発明を実施例および比較例により

合、従来予期し得ない程の高い活性を示すため生成重合体中に存在する触媒残渣量を極めて低くおさえることができ、生成物については脱灰工程を全く必要としない程度にまで塩素の影響を低減することができる。

生成重合体中に残存する塩素は造粒、成形などの工程に用いる機器の腐食の原因となると共に生成重合体そのものの劣化、黄変等の原因ともなるものであるので、この課題を解決し得ることは当該技術分野に対し大きな利益をもたらすものである。

また、本発明の触媒によれば重合時に有機カルボン酸エステルを添加しないことにより生成重合体に対するエステル臭の付着という大きな問題をも解決することができる。

さらに、従来、触媒の単位時間当りの活性が、重合の経過に伴つて大幅に低下するという、いわゆる高活性担持型触媒における共通の欠点が存在したが、本発明に係る触媒においては、重合時間の経過に伴なり活性の低下が、従来公

さらに具体的に説明する。

#### 実施例1

##### (1) (a)物質の調製

塩化マグネシウム30 $\mu$ 及び酸化ケイ素(富士デビソン社製、 $\phi$ 952)10 $\mu$ を鹽素ガス雰囲気下で25 $\mu$ のステンレスボールを全容積の60%充填した容量1.0Lの振動ミルポットに装入し、振動数1430 v.p.m、振巾55 $\mu$ で20時間の粉碎処理を行なつた。

##### (2) 固体触媒成分の調製

上記(1)で得られた粉碎生成物50 $\mu$ 、テトラブトキシチタン4.5 $\mu$ 、デカン25 $\mu$ および2-エチルヘキシルアルコール25 $\mu$ を鹽素ガスで十分に置換された容量200 $\mu$ の丸底フラスコにとり、130℃まで昇温して均質な溶液を調製した後攪拌機を具備した容量500 $\mu$ の丸底フラスコ中の-20℃のTiCl<sub>4</sub>200 $\mu$ 中に比酸を生じないように滴下し、攪拌下に0.3℃/分の割合で昇温して固体生成物を析出せしめ、110℃でジブチルフタレート35 $\mu$ を添加し

てそのままの温度で2時間攪拌を継続したまま保持した。その後上澄液を除去し、得られた固体生成物に、新たに $\text{TiCl}_4$  200ccを加えて120℃で2時間反応させた。反応終了後、生成物を40℃のn-ヘプタン200ccで10回洗浄し、固体触媒成分を得た。

なお、この際、該固体触媒成分中のチタン含有率を測定したところ1.62重量%であつた。

### (3) プロピレンの重合

内容積20ℓの攪拌装置付オートクレーブを用い、これを窒素ガスで完全に置換した後、トリエチルアルミニウム200g、2,2,4,4-テトラメチルピペリジン25gおよび前記固体触媒成分50gを装入した。その後、水素ガス1.8ℓ、液化プロピレン1.4ℓを装入し、70℃で1時間重合反応を行なつた。重合反応終了後、生成した重合体を80℃で減圧乾燥し、得られたものの量を(A)とする。またこのものを沸騰n-ヘプタンで6時間抽出してn-ヘプタンに不溶解の重合体を得、このものの量を(B)とす

る。

使用した固体触媒成分当りの重合活性(C)を以下の式で表わす。

$$(C) = \frac{(A) - (B)}{\text{固体触媒成分量}(g)}$$

また全結晶性重合体の収率(D)を下記の式で表わす。

$$(D) = \frac{(B)}{(A)} \times 100(\%)$$

さらに生成重合体中の残留塩素量を(E)、生成重合体のMIを(F)、嵩比重を(G)で表わし、得られた結果を第1表に示す。

### 実施例2

重合時間を30分間とした以外は実施例1と同様にして実験を行なつた。得られた結果は、第1表に示す通りである。

### 実施例3

ジブチルフタレートの代りに同量のジプロピルフタレートを用いた以外は実施例1と同様にして実験を行なつた。なお、この際の固体触媒

成分中のチタン含有率は1.81重量%であつた。重合に際しては実施例1と同様にして実験を行なつた。得られた結果は第1表に示す通りである。

### 実施例4

均質な溶液を作る際のデカンをヘプタンに代えた以外は実施例1と同様にして固体触媒成分の調製を行なつた。なお、この際の固体触媒成分中のチタン含有率は1.86重量%であつた。重合に際しては実施例1と同様にして実験を行なつた。得られた結果は第1表に示す通りである。

第 1 表

	実 施 例			
	1	2	3	4
全重合体量 (A) g	2265	1261	2201	2230
沸騰n-ヘプタンに不溶解の重合体量 (B) g	2184	1216	2124	2152
固体触媒成分当りの重合活性 (C)	45300	25200	44000	44600
全結晶性重合体の収率 (D) %	964	964	965	965
生成重合体中の残留塩素 (E) ppm	12	22	13	12
生成重合体のMI (F)	4.8	4.1	5.6	5.2
生成重合体の嵩比重 (G)	0.43	0.42	0.42	0.43

特許出願人 東邦チタニウム株式会社

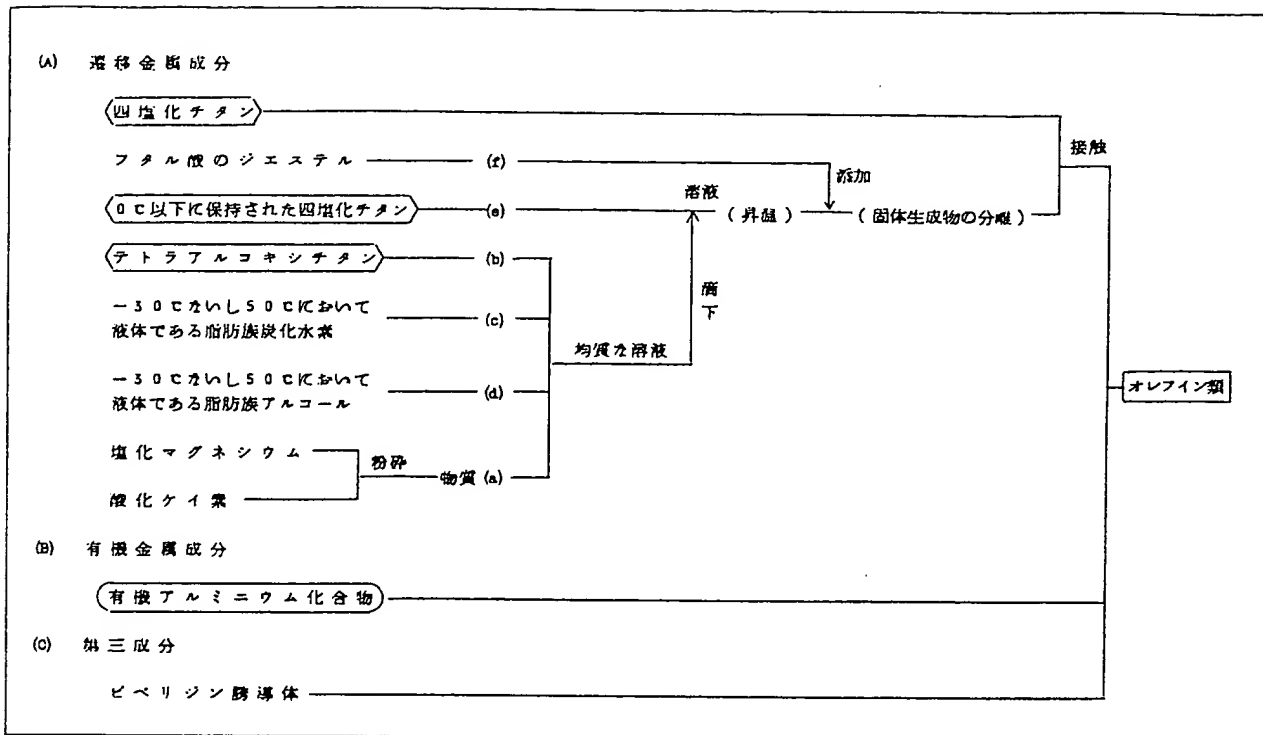


図 1

## 手続補正書（方式）

昭和63年7月1日

特許庁長官 吉田 文殿殿

1. 事件の表示 昭和61年特許願第236168号

2. 発明の名称: オレフィン類重合用触媒

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 〒108 電話03(458)4411  
東京都港区港南2丁目13番31号

名 称 東邦チタニウム株式会社

代表者 八 島 舜 一

4. 不受理処分の日付（発送日） 昭和63年6月28日

5. 補正の対象 明細書中、図面の簡単な説明の欄

6. 補正の内容 明細書第22ページ第1表の後に

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の理解を助けるための模式的図面である。

を加入する。

